

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27355 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/56, 3/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10071

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2000 (13.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 49 549.1 14. Oktober 1999 (14.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HILLE & MÜLLER GMBH & CO.** [DE/DE]; Am
Trippelsberg 48, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLBERDING,**
Werner [DE/DE]; Am Feldgen 32, 32553 Velbert (DE).
PETRICK, Dagmar [DE/DE]; Tizianstrasse 16, 42719
Solingen (DE). **SCHMIDT, Ferdinand** [DE/DE]; Kam-
merathsfeldstrasse 56, 40593 Düsseldorf (DE). **STEIN-**
MANN, Hans-Günter [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 18,
40591 Düsseldorf (DE). **PFEIFENBRING, Karlfried**
[DE/DE]; Swakopmunder Strasse 18b, 47249 Duisburg
(DE).

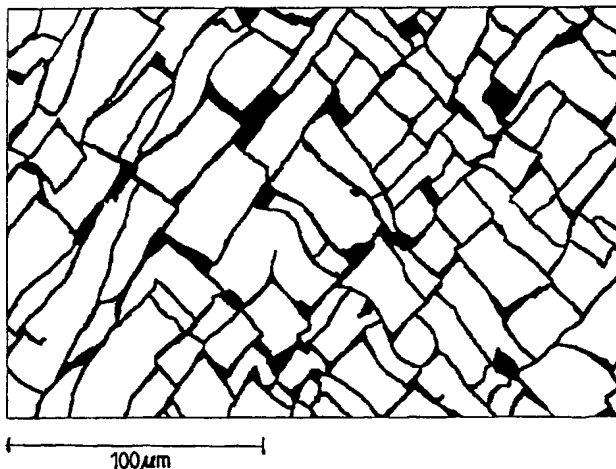
(74) Anwalt: **STENGER, WATZKE & RING;** Kaiser-
Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ELECTROLYTICALLY COATED COLD ROLLED STRIP, PREFERABLY FOR
USE IN THE PRODUCTION OF BATTERY SHEATHS, AND BATTERY SHEATH PRODUCED ACCORDING TO SAID
METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ELEKTROLYTISCH BESCHICHTETEN KALTBANDES,
VORZUGSWEISE ZUR VERWENDUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON BATTERIEHÜLSEN, SOWIE NACH DEM
VERFAHREN GEFERFIGTE BATTERIEHÜLSE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an electrolytically coated cold rolled strip, preferably for use in the production of battery sheaths. The cold rolled strip is provided with a cobalt or a cobalt alloy layer by an electrolytic method. The aim of the invention is to provide a battery sheath with low values for the electric contact resistance between the cathode substance of the battery and the inner surface of the battery sheath. To this end, organic substances are added to the electrolyte during coating that produce decomposition products, said decomposition products and/or reaction products of said decomposition products with other components of the electrolytic bath being deposited on the strip material as a brittle layer along with the cobalt or the cobalt alloy.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/27355 A1



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines elektrolytisch beschichteten Kaltbandes, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen. Das Kaltband wird auf elektrolytischem Wege mit einer Schicht aus Cobalt oder aus einer Cobaltlegierung versehen. Um zu erreichen, daß sich bei der späteren Batteriehülse geringe Werte für den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodensubstanz der Batterie und der Innenfläche der Batteriehülse erzielen lassen, werden dem Elektrolyten während des Beschichtens Abbauprodukte bildende organische Substanzen zugesetzt, wobei diese Abbauprodukte und/oder Reaktionsprodukte dieser Abbauprodukte mit anderen Badbestandteilen gemeinsam mit dem Cobalt bzw. Der Cobaltlegierung als spröde Schicht auf dem Bandmaterial abgeschieden werden.

Verfahren zur Herstellung eines elektrolytisch beschichteten Kaltbandes, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen, sowie nach dem Verfahren gefertigte Batteriehülse

Die Erfindung betrifft zunächst ein Verfahren zur Herstellung eines elektrolytisch beschichteten Kaltbandes, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen, bei dem das Kaltband auf elektrolytischem Wege mit einer Schicht aus Cobalt oder aus einer Cobaltlegierung versehen wird.

Zur Herstellung von Batteriehülsen gelangt vielfach elektrolytisch beschichtetes Kaltband zur Anwendung. Ein Kaltband sowie ein Verfahren zur Herstellung eines mit Nickel plattierten Kaltbandes, welches sich durch ein gutes Verhalten während des anschließenden Abstreckziehens (im englischen drawing and ironing) auszeichnet, ist in der EP 0 629 009 B1 beschrieben. Um bei der Herstellung der Batterien die wirksame Kontaktfläche zwischen der Innenfläche der Batteriehülse und dem Kathodenmaterial zu verbessern, wird bei der Herstellung jene Seite des Kaltbandes, welche später die Innenseite der Batteriehülse bildet, mit einer hartplattierten Nickelschicht versehen. Während des Abstreckziehens bilden sich in dieser Schicht Brüche, die zu der Kontaktflächenvergrößerung führen.

Ein ähnliches Bandmaterial ist in der EP 0 809 307 A2 beschrieben. Jene Seite des Bandmaterials, welche später die Innenseite der Batteriehülse bildet, wird mit einem harten Materialüberzug versehen, wohingegen die andere, später außen liegende Seite einen vergleichsweise weichen Materialüberzug erhält. Zur Erzielung des harten Metallüberzuges wird in dieser Druckschrift eine Galvanisierung

mit einer Legierung auf Nickelbasis vorgeschlagen. Angegeben werden in der EP 0 809 307 A2 verschiedene Beispiele für die Härte der solcherart erzeugten Legierungen. Erwähnt wird auch die Möglichkeit, dem galvanischen Bad organische Zusätze beizugeben, jedoch werden in Bezug auf die Härteeigenschaften der mit diesen Bädern erzeugten Schichten keine Angaben gemacht. Die Hartschichten sollen beim späteren Verformen des Bleches zu Batteriehülsen zu Sprödbrüchen in den galvanischen Legierungsüberzügen und so im Ergebnis zu einer vergrößerten Oberfläche und einem daraus resultierenden verringerten elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodensubstanz der Batterie und der Innenfläche der Batteriehülse führen.

Ganz generell ist die Verwendung von organischen Chemikalien in galvanischen Bädern bereits lange bekannt, wie z. B. das US-Patent 2,026,718 aus dem Jahr 1936 dokumentiert. In dieser Druckschrift ist beschrieben, dem galvanischen Bad zum Zwecke der Erzielung einer glänzenden Schicht aromatische Sulfosäuren zuzusetzen.

Auch die Verwendung von organischen Zusätzen in galvanischen Nickel-Cobalt- und Nickel/Cobalt-Bädern zur Herstellung von veredeltem Kaltband für die Herstellung von Batteriehülsen ist bereits bekannt. So ist in der DE 19 53 707 A1 ein Verfahren beschrieben, bei dem Nickel, Cobalt oder deren Legierungen abgeschieden werden, wobei ein ungesättigter, organischer Stoff wie z. B. Butindiol zugefügt wurde. In dieser Druckschrift wird die Abscheidung mit inerten Anoden in einem halogenfreien Bad bei Stromdichten von mindestens $83,8 \text{ A/dm}^2$ vorgeschlagen, wobei der Prozeß so geführt wird, daß spröde Niederschläge vermieden werden.

Schließlich ist es aus dem Stand der Technik bekannt, unter Zuhilfenahme von organischen Stoffen Cobalt aus einem galvanischen Bad abzuscheiden, um z. B. ferromagnetische Schichten für Datenträger zu bilden, siehe z. B. die US 4,756,816.

Der Erfindung liegt die **A u f g a b e** zugrunde, ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung eines Kaltbandes zu entwickeln, mit dem sich bei der Herstellung von Batteriehülsen durch Tiefziehen oder Abstreckziehen nochmals geringere Werte

für den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodensubstanz der Batterie und der Innenfläche der becherförmigen Batteriehülse erzielen lassen. Ferner soll eine nach dem Verfahren und durch späteres Umformen gefertigte Batteriehülse geschaffen werden.

Zur **L ö s u n g** dieser Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art vorgeschlagen, daß dem Elektrolyten während des Beschichtens Abbauprodukte bildende organische Substanzen zugesetzt werden, und daß diese Abbauprodukte und/oder Reaktionsprodukte dieser Abbauprodukte mit anderen Badbestandteilen gemeinsam mit dem Cobalt bzw. der Cobaltlegierung als spröde Schicht auf dem Bandmaterial abgeschieden werden.

Ein solchermaßen hergestelltes Kaltband zeichnet sich dadurch aus, daß seine mit der elektrolytischen Beschichtung versehene Seite, sofern diese starken Umformkräften ausgesetzt wird, wie sie sich beim Tiefziehen oder Abstreckziehen z. B. zu einer Batteriehülse ergeben, einen besonders geringen elektrischen Kontaktwiderstand zeigt. Ursächlich hierfür ist das Aufreißen der spröden Schicht aus Cobalt bzw. einer Cobaltlegierung unter Bildung einzelner, durch Risse voneinander getrennter Plättchen. Durch diese Risse verringert sich der elektrische Kontaktwiderstand, weshalb sich das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Band in besonderer Weise als Grundmaterial für die Herstellung von becherförmigen Batteriehülsen durch Tiefziehen oder Abstreckziehen eignet, und insbesondere für Batterien mit alkalischen Elektrolyten. Auf der Innenseite einer so hergestellten Batteriehülse ergeben sich im Vergleich zum Stand der Technik nochmals geringere Werte für den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodensubstanz der Batterie und der Innenfläche der Batteriehülse.

Zur Erzielung der gewünschten Sprödigkeit und zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der galvanisch erzeugten Schicht sollten die Prozeßbedingungen vorzugsweise so gewählt werden, daß sich bei der elektrolytischen Beschichtung ein Cobalt-Anteil von größer 35 Gew.-% ergibt. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn sich die Stromdichte des Elektrolytbades in einem relativ engen Bereich von nicht mehr als 10 A/dm² bewegt, vorzugsweise im Bereich zwischen 6 und 8 A/dm².

Von weiterer Bedeutung für das spätere Umformverhalten der gebildeten Elektrolytschicht ist auch der Chloridgehalt des Elektrolytbades. Dieser beträgt mehr als 24 g/l, vorzugsweise mehr als 30 g/l.

In weiterer bevorzugter Ausgestaltung wird vorgeschlagen, daß die Cobaltlegierung den Kontaktwiderstand der späteren, durch Umformen gebildeten Batteriehülse verringernde Zusätze an Nickel, Eisen, Zinn, Indium, Palladium, Gold und/oder Wismut enthält. Diese Zusätze können entweder als alleinige Beimengung oder in Beschichtungen aus mehr als zwei dieser Elemente verwendet werden.

Als Ausgangsmaterial für das Kaltband in besonderer Weise geeignet ist Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,20 % mit einer Dicke bis zu 1 mm und vorzugsweise 0,1 - 0,7 mm. Gemäß einer ersten Variante kann die spröde Beschichtung unmittelbar auf dem Trägermaterial aus Stahl abgeschieden werden. Gemäß einer zweiten Variante wird die spröde Beschichtung auf einer darunter angeordneten, in einem vorab durchgeführten Galvanisierungsschritt abgeschiedenen Schicht abgeschieden. Diese unterhalb angeordnete Schicht ist vorzugsweise eine elektrolytisch aufgetragene und anschließend zunächst diffusionsgeglühte Nickelschicht, die sich durch ein hervorragendes Korrosionsverhalten auszeichnet. Anschließend wird das Material dann mit der stark cobalthaltigen Schicht unter Einlagerung der Abbauprodukte der organischen Zusätze versehen. Bei der späteren starken Umformung infolge Tiefziehens oder Abstreckziehens reißt zwar die Cobaltschicht auf, jedoch reichen die Risse nicht bis zum Stahlsubstrat, sondern werden durch die darunterliegende duktile Nickelschicht aufgefangen, so daß der Widerstand gegen Korrosion erhalten bleibt.

In einer weiteren Variante wird auf die erfindungsgemäße, stark cobalthaltige Schicht eine weitere Beschichtung aufgebracht, die zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit der Oberfläche einer durch Tiefziehen aus dem Bandmaterial gefertigten Batteriehülse führt. Hierfür geeignet sind z. B. Beschichtungen aus Gold oder Palladium. Auch bei dieser Variante des Kaltbandmaterials reißt beim späteren Tiefziehen oder Abstreckziehen die harte, spröde Cobaltbeschichtung auf, und zwar einschließlich der darauf befindlichen weiteren Beschichtung aus Gold oder Palladium. Auf diese Weise läßt sich der Vorteil der spröden Schicht in Bezug auf

den elektrischen Kontaktwiderstand des Bandmaterials mit den Vorteilen einer besonders guten Leitfähigkeit der Oberfläche verbinden.

Desweiteren ist es möglich, vor der Herstellung der stark cobalthaltigen, spröden Schicht zunächst eine Schicht mit darin eingelagerten, elektrisch leitfähigen Partikeln, z. B. Kohlenstoffpartikeln aufzubringen. Das Aufreißen der Beschichtung führt in diesem Fall zu Rissen, die bis zu den elektrisch leitfähigen Partikeln in das Material hineinreichen, wodurch sich diese Partikel nunmehr partiell an der Oberfläche des Bandmaterials befinden. Bei dieser Variante werden die positiven Eigenschaften einer Beschichtung mit z. B. eingelagerten Kohlenstoffpartikeln in Bezug auf die Leitfähigkeit mit den voranstehend beschriebenen positiven Eigenschaften der beim Umformen aufreißenden, stark cobalthaltigen Beschichtung verknüpft.

In weiterer bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, daß die Schicht aus Cobalt bzw. einer Cobaltlegierung auf beiden Seiten des Kaltbandes aufgebracht wird, daß beide Beschichtungen im selben Elektrolytbad, jedoch mit unterschiedlicher Stromdichte erfolgen, indem die Stromdichte bei der Beschichtung jener Seite, die später die Außenseite der Batteriehülse bildet, anders eingestellt ist als die Stromdichte bei der Beschichtung jener Seite, die später die Innenseite der Batteriehülse bildet. Die weitere Schicht auf der späteren Außenseite der Batteriehülse bringt erhebliche Vorteile beim Ziehen oder Abstreckziehen der Batteriehülse, da die Gefahr von Absetzungen von Partikeln am Tiefziehwerkzeug vermindert wird. Es werden also in einem Behandlungsschritt die guten Zieheigenschaften eines Bleches, welches mit einer Cobaltbeschichtung versehen wurde, mit den guten Eigenschaften im Bezug auf die Leistungsfähigkeit der späteren Batterie kombiniert, wie sie durch die spröde Beschichtung der späteren Innenseite erreicht werden.

Dieses Ergebnis kann auch erreicht werden, indem mindestens auf der Seite des Kaltbandes, die die spätere Außenseite der Batteriehülse darstellt, zunächst eine Schicht aufgebracht wird, bei welcher z. B. durch Zusatz eines Kornverfeinerungsmittels eine geringere Nickel-Korngröße eingestellt wird und das Material danach zunächst diffusionsgeglüht wird. Ein solches geeignetes Kornverfeinerungsmittel ist z. B. Para-Toluolsulfonamid. In einem zweiten

Behandlungsschritt wird nach dem Diffusionsglühen und gegebenenfalls einem Nachwalzen bzw. Dressieren auf jener Seite des Kaltbandes, welche die spätere Innenseite der Batteriehülse bildet, die oben beschriebene, spröde Schicht aus Cobalt oder einer Cobalt-Legierung aufgebracht. Das so hergestellte Material verbindet die für Tiefzieh- und Abstreckprozesse vorteilhaften Materialeigenschaften der Außenseite mit der erforderlichen excellenten Kontaktfähigkeit auf der Innenseite der späteren Batteriehülse.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zerfallen durch den während der galvanischen Beschichtung in dem Elektrolyten fließenden Strom die im Elektrolyten befindlichen organischen Zusätze zu Abbauprodukten. Diese Abbauprodukte können dann mit anderen Badbestandteilen, insbesondere Metallionen, reagieren. Die so gewonnenen Reaktionsprodukte werden gegebenenfalls zusammen mit anderen Abbauprodukten gemeinsam mit dem Cobalt oder der Cobaltlegierung auf dem Kaltband abgeschieden und bewirken eine Versprödung der Schicht. Im Falle schwefelhaltiger oder kohlenstoffhaltiger organischer Substanzen können diese Reaktionsprodukte beispielsweise Cobaltsulfide bzw. Cobaltcarbide sein.

Als organische Zusätze, welche dem stark cobalthaltigen Elektrolyt zugesetzt werden, eignen sich die aus der galvanischen Vernickelung bekannten Glanzmittel. Vorzugsweise eignen sich die auch als sekundäre Glanzmittel bezeichneten Glanzzusätze. In diese Gruppe fällt als typischer Vertreter Butindiol. Galvanische Niederschläge durch solche Zusätze zum Cobalt-Elektrolytbad führen zu einer sehr harten und zugleich spröden Beschichtung, wodurch das Material bei der späteren Umformung zu starker Reißbildung neigt. Die sich dabei einstellenden Risse zeichnen sich durch eine relativ gleichmäßige Struktur mit rautenförmiger Gestalt der einzelnen Reißplättchen aus.

In Versuchen hat sich nach dem Tiefziehen des erfindungsgemäß hergestellten Kaltbandes eine mittlere Kantenlänge zwischen 3 und 50 μm herausgestellt. Die Form und die Kantenlänge der erzeugten rautenförmigen Reißplättchen ist von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit der anschließend aus dem Bandmaterial hergestellten Batterien.

Von besonderem Vorteil ist hierbei, daß bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kaltband die spröde Beschichtung während des Umformens zur Batteriehülse stets in einer Form aufreißt, bei der die Risse nicht in Längsrichtung der Batteriehülse, sondern in einem Winkel von ca. 45° hierzu verlaufen. Dies ist deshalb von besonderem Vorteil, weil bei der Fertigstellung der Batterien im allgemeinen eine Kathodenmasse in die Batteriehülse eingepreßt wird, die vorher zu sogenannten „Pellets“ verpreßt wurde. Dies sind Ringe oder Scheiben aus einem Gemisch von Mangandioxid, Kohlenstoff, Kalilauge und einem Bindemittel. Beim Einpressen dieser Ringe in den Batteriebecher wird ein geeigneter Kontakt für die Ableitung der Elektronen angestrebt. Da bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bandmaterial Risse unter einem Winkel von ca. 45° zur Errichtung der Verformung auftreten, kann sich beim Einsetzen der Pellets ein Teil dieser Kathodenmasse in die unter dem Winkel zur Preßrichtung verlaufenden Risse hineinschieben. Dies führt zu einem besonders guten Kontakt der Kathodenmasse zu der Innenseite der Batteriehülse. Dieser Vorteil des verbesserten Kontaktes geht einher mit dem Vorteil einer guten Lagerfähigkeit einer Batteriehülse, die auf ihrer Innenseite mit Cobalt beschichtet ist. Im Ergebnis können Batterien hergestellt werden, welche sich nicht nur durch einen hervorragenden Kontakt der Kathodenmasse zur Innenseite der Batteriehülse aufgrund der aufgerissenen Oberfläche auszeichnen, sondern welche zusätzlich dazu noch eine ausgezeichnete Lagerfähigkeit aufgrund des verwendeten Cobalts besitzen. Sinngemäß gilt dies auch für eine vor dem Befüllen der Batteriehülse mit der Kathodenmasse auf diese Schicht aufgebrachte Graphitbeschichtung, wobei jedoch dann nicht der direkte Kontakt der Kathodenmasse zum Batteriebecher, sondern der Kontakt der Graphitbeschichtung zum Batteriebecher durch die stärkere Verankerung des Graphits auf der Innenseite des Batteriebeckers verbessert wird.

In der Fig. 3 sind in Tabellenform Beispiele von beschichteten Kaltbändern wiedergegeben, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Parameter hergestellt wurden. Die in Fig. 3 mit V1 bis V4 bezeichneten organischen Zusätze zum Elektrolytbad sind wie folgt:

V1: Butindiol

V2: Gemisch aus Butindiol und Saccharin. In Tabelle Fig. 3 bezieht sich in der Zeile „Konzentration“ die erste Zahl auf die Konzentration an Butindiol, und die zweite Zahl auf die Konzentration an Saccharin.

V3: Paratoluolsulfonamid

V4: Saccharin.

Ferner in Fig. 3 angegeben sind u. a. der pH-Wert, die Temperatur, der Chloridgehalt, die Konzentration und die Stromdichte des jeweils verwendeten Elektrolytbades. Schließlich angegeben ist in der Tabelle das jeweilige Verhalten des beschichteten Kaltbandes bei der späteren Umformung durch Ziehen oder Abstreckziehen sowie die mittlere Kantenlänge der beim Tiefziehen rautenförmig aufgeplatzten Reißplättchen. Diese Kantenlänge ist z. B. in Fig. 2 auch zeichnerisch dargestellt.

Auf der anliegenden Abbildung Fig. 1 ist stark vergrößert das Reißbild bei dem in Fig. 3 mit einem * bezeichneten Beispiel 27 dargestellt, in der Abbildung Fig. 2 das mit ** bezeichnete Beispiel 9.

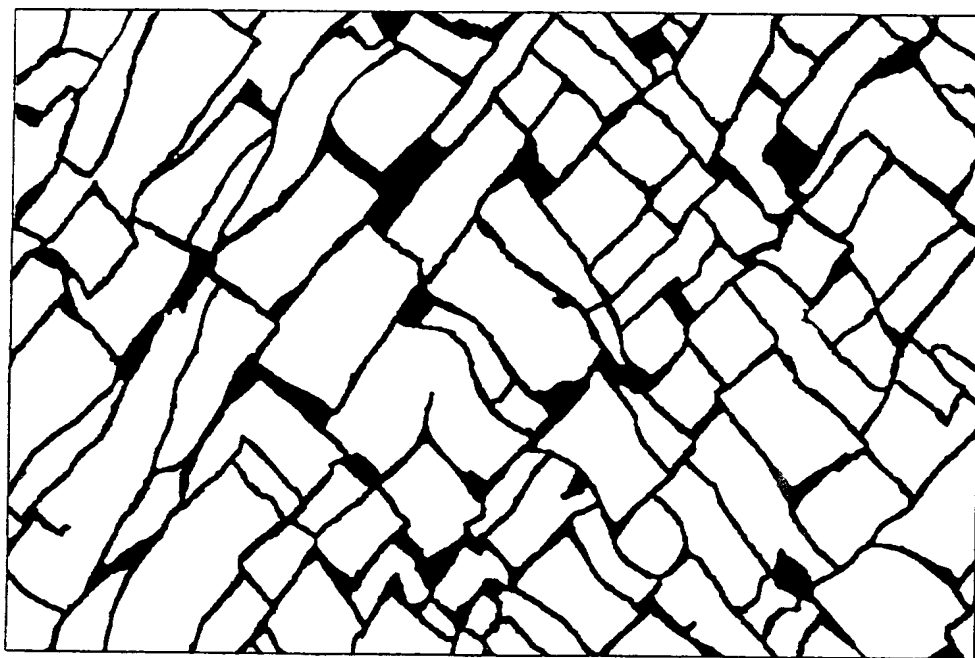
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrolytisch beschichteten Kaltbandes, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen, bei dem das Kaltband auf elektrolytischem Wege mit einer Schicht aus Cobalt oder aus einer Cobaltlegierung versehen wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Elektrolyten während des Beschichtens Abbauprodukte bildende organische Substanzen zugesetzt werden, und daß diese Abbauprodukte und/oder Reaktionsprodukte dieser Abbauprodukte mit anderen Badbestandteilen gemeinsam mit dem Cobalt bzw. der Cobaltlegierung als spröde Schicht auf dem Bandmaterial abgeschieden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Cobalt-Anteil in der elektrolytischen Beschichtung größer als 35 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Cobaltlegierung zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der aus dem Kaltband durch Tiefziehen geformten Batteriehülsen Zusätze an Nickel, Eisen, Zinn, Indium, Palladium, Gold und/oder Wismut enthält.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Verwendung eines Stahls mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,2 % und mit einer Dicke bis zu 1 mm als metallisches Trägermaterial.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die spröde Beschichtung unmittelbar auf dem metallischen Trägermaterial, insbesondere Stahl, abgeschieden wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die spröde Beschichtung auf einer darunter angeordneten, in einem vorherigen Schritt aufgetragenen Schicht abgeschieden wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als unterhalb angeordnete Schicht eine Nickelschicht elektrolytisch aufgebracht und anschließend zunächst diffusionsgeglüht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß beim elektrolytischen Aufbringen der unterhalb angeordneten Schicht dem galvanischen Bad ein Kornverfeinerungsmittel, wie z. B. Para-Toluolsulfonamid zugesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die spröde Beschichtung auf einer darunter angeordneten, eingelagerte elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Schicht abgeschieden wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Kohlenstoffpartikel als elektrisch leitfähige Partikel.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Elektrolytbaddzusätze, deren Abbauprodukte und/oder Reaktionsprodukte aus Reaktionen dieser Abbauprodukte mit anderen Badbestandteilen in die Beschichtung eingebaut werden, Glanzzusätze (sogenannte sekundäre Glanzmittel) sind.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzzusätze Butindiol mit/ohne Zusatz von o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin) sind.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte des Elektrolytbades unter 10 A/dm^2 , vorzugsweise 6 bis 8 A/dm^2 beträgt.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Chloridgehalt des Elektrolytbades größer als 30 g/l beträgt.

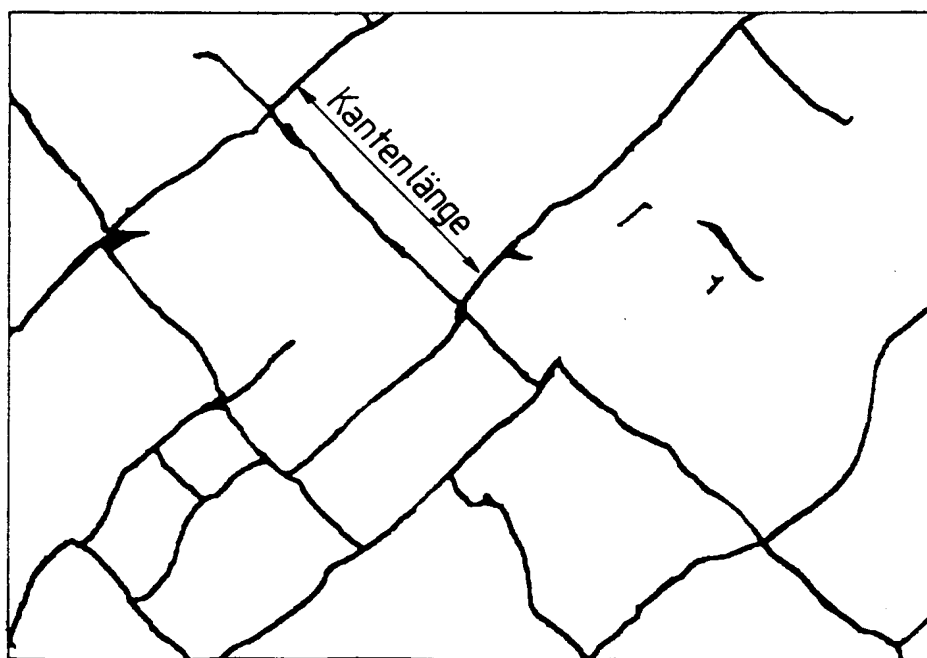
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Cobalt bzw. einer Cobaltlegierung auf beiden Seiten des Kaltbandes aufgebracht wird, daß beide Beschichtungen im selben Elektrolytbad, jedoch mit unterschiedlicher Stromdichte erfolgen, wobei die Stromdichte bei der Beschichtung jener Seite, die später die Außenseite der Batteriehülse bildet, anders eingestellt ist, als die Stromdichte bei der Beschichtung jener Seite, die später die Innenseite der Batteriehülse bildet.
16. Batteriehülse, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten Kaltband durch Umformen, insbesondere Tiefziehen oder Abstreckziehen gefertigt ist.

1/2



100 μm

Fig. 1



100 μm

Fig. 2

2/2

Fig. 3

	Beispiele für Co-Abscheidungen (bei RT)					Beispiele für Ni -Abscheidungen					Beispiele für die Rissigkeit bei verschiedenen Stromdichten			
Beispiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9**	10	11	12	13	
Org. Zusatz	(V4)	(V1)	(V3)	(V2)	(V2)	(V4)	(V1)	(V3)	(V2)	(V3)	(V3)	(V3)	(V3)	
pH-Wert	3,3	3,2	1,6	3,3	3,3	2,6	3,6	2,6	3,8	2,6	2,6	2,6	2,6	
Temperatur °C	RT	RT	RT	RT	RT	60	60	60	60	60	60	60	60	
Chloridgehalt g/l	30	26	24	28	28	26	34	28	27	28	28	28	28	
Konzentration	12 ml/l	1 ml/l	0,8 g/l	2,5u12 ml/l	2,5u12 ml/l	12 ml/l	6 ml/l	0,9 g/l	6u12 ml/l	0,8 g/l	0,8 g/l	0,8 g/l	0,8 g/l	
Stromdichte A/dm²	6	6	6	6	6	8	8	8	8	2	8	20	50	
Verhalten	⊙	◆	○	◆	◆	∅	●	∅	⊙	∅	∅	○	⊙	
Kantenlänge [µm]	20	40	30	40	40	—	40	—	40	—	—	20	20	

	Beispiele für Co-Abscheidungen (bei 60°C)													“Glanz kobalt” auf “Glanz nickel”	
Beispiel Nr.:	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26#	27# *		
Org. Zusatz	(V4)	(V1)	(V3)	(V2)	(V4)	(V4)	(V4)	(V4)	(V4)	(V3)	(V4)	(V2)	(V2)		
pH-Wert	3,2	3,0	2,9	4,0	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,5	3,2	3,5	3,5		
Temperatur °C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	RT	60		
Chloridgehalt g/l	32	35	32	32	30	30	30	30	10	30	50	30	30		
Konzentration	12 ml/l	1 ml/l	0,8 g/l	1u12 ml/l	2 ml/l	20 ml/l	12 ml/l	12 ml/l	12 ml/l	0,8 g/l	12 ml/l	1u1 ml/l	1u1 ml/l		
Stromdichte A/dm²	8	8	8	8	8	8	4	40	8	8	8	8	8		
Verhalten	⊙	◆	∅	●	○	⊙	⊙	⊙	∅	○	●	○	◆		
Kantenlänge [µm]	20	30		30	5	20	15	15		20	10	10	20		

Verhalten: ∅ : nicht aufgerissen; ○ : leicht aufgerissen; ⊙ : Aufgerissen; ● : stark aufgerissen ◆ : sehr stark aufgerissen
 #: als Basismaterial wurde hier ein gemäß Beispiel 9 mit einer Auflage von 0,8 µm hergestelltes Material eingesetzt.

Die "Glanz"-Co- Auflage betrug 0,2 µm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D3/56 C25D3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 969 399 A (PASSAL FRANK) 13 July 1976 (1976-07-13) column 12, line 37; example 7 ----	1-5, 9-16
X	US 3 922 209 A (PASSAL FRANK) 25 November 1975 (1975-11-25) example VIII ----	1-5, 9-16
X	GB 1 510 079 A (M & T CHEMICALS INC) 10 May 1978 (1978-05-10) examples 2, 4, 5 -----	1-5, 9-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2001

Date of mailing of the international search report

13/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10071

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3969399 A	13-07-1976	BE 769960 A	
		CA 995619 A	24-08-1976
		CH 557887 A	15-01-1975
		DE 2134457 A	20-01-1972
		ES 392955 A	01-07-1975
		FR 2099425 A	17-03-1972
		GB 1366713 A	11-09-1974
		GB 1366714 A	11-09-1974
		JP 56004635 B	31-01-1981
		NL 7109852 A	19-01-1972
		SE 7408254 A	24-06-1974
		US 3697391 A	10-10-1972
US 3922209 A	25-11-1975	AU 8407875 A	24-02-1977
		BR 7505302 A	03-08-1976
		CA 1058553 A	17-07-1979
		CS 187487 B	31-01-1979
		DE 2537065 A	04-03-1976
		ES 440326 A	01-03-1977
		FR 2282488 A	19-03-1976
		GB 1464483 A	16-02-1977
		IT 1033839 B	10-08-1979
		JP 1233115 C	26-09-1984
		JP 51066238 A	08-06-1976
		JP 59009637 B	03-03-1984
		NL 7509898 A	24-02-1976
		SE 416825 B	09-02-1981
		SE 7509245 A	23-02-1976
		ZA 7505278 A	28-07-1976
GB 1510079 A	10-05-1978	AU 498234 B	22-02-1979
		AU 1800776 A	06-04-1978
		BE 846465 A	17-01-1977
		BR 7606259 A	21-06-1977
		CA 1070637 A	29-01-1980
		CH 626122 A	30-10-1981
		CS 189788 B	30-04-1979
		DE 2642666 A	24-03-1977
		DK 424876 A	23-03-1977
		ES 451714 A	01-09-1977
		FR 2324762 A	15-04-1977
		JP 52048526 A	18-04-1977
		MX 143051 A	02-03-1981
		NL 7610541 A	24-03-1977
		NO 763257 A, B,	23-03-1977
		SE 7610517 A	23-03-1977
		US 4036709 A	19-07-1977
		ZA 7605638 A	31-08-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10071

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D3/56 C25D3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 969 399 A (PASSAL FRANK) 13. Juli 1976 (1976-07-13) Spalte 12, Zeile 37; Beispiel 7 ---	1-5,9-16
X	US 3 922 209 A (PASSAL FRANK) 25. November 1975 (1975-11-25) Beispiel VIII ---	1-5,9-16
X	GB 1 510 079 A (M & T CHEMICALS INC) 10. Mai 1978 (1978-05-10) Beispiele 2,4,5 -----	1-5,9-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3969399 A	13-07-1976	BE 769960 A CA 995619 A CH 557887 A DE 2134457 A ES 392955 A FR 2099425 A GB 1366713 A GB 1366714 A JP 56004635 B NL 7109852 A SE 7408254 A US 3697391 A	24-08-1976 15-01-1975 20-01-1972 01-07-1975 17-03-1972 11-09-1974 11-09-1974 31-01-1981 19-01-1972 24-06-1974 10-10-1972
US 3922209 A	25-11-1975	AU 8407875 A BR 7505302 A CA 1058553 A CS 187487 B DE 2537065 A ES 440326 A FR 2282488 A GB 1464483 A IT 1033839 B JP 1233115 C JP 51066238 A JP 59009637 B NL 7509898 A SE 416825 B SE 7509245 A ZA 7505278 A	24-02-1977 03-08-1976 17-07-1979 31-01-1979 04-03-1976 01-03-1977 19-03-1976 16-02-1977 10-08-1979 26-09-1984 08-06-1976 03-03-1984 24-02-1976 09-02-1981 23-02-1976 28-07-1976
GB 1510079 A	10-05-1978	AU 498234 B AU 1800776 A BE 846465 A BR 7606259 A CA 1070637 A CH 626122 A CS 189788 B DE 2642666 A DK 424876 A ES 451714 A FR 2324762 A JP 52048526 A MX 143051 A NL 7610541 A NO 763257 A, B, SE 7610517 A US 4036709 A ZA 7605638 A	22-02-1979 06-04-1978 17-01-1977 21-06-1977 29-01-1980 30-10-1981 30-04-1979 24-03-1977 23-03-1977 01-09-1977 15-04-1977 18-04-1977 02-03-1981 24-03-1977 23-03-1977 23-03-1977 19-07-1977 31-08-1977